



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨7 EP 0 450 440 B 1

⑩ DE 691 31 366 T 2

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 21 C 13/087
G 21 C 17/022
C 02 F 1/20

R.W.

DE 691 31 366 T 2

- ②1 Deutsches Aktenzeichen: 691 31 366.0
⑨6 Europäisches Aktenzeichen: 91 104 637.3
⑨6 Europäischer Anmeldetag: 25. 3. 91
⑨7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 9. 10. 91
④6 Veröffentlichungstag der Patentansprüche
in deutscher Übersetzung: 10. 10. 96
⑨7 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 23. 6. 99
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 30. 12. 99

③0 Unionspriorität:

502720 02. 04. 90 US

⑦3 Patentinhaber:

General Electric Co., Schenectady, N.Y., US

⑦4 Vertreter:

Sieb, R., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 69514
Laudenbach

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:

CH, DE, ES, IT, LI, SE

⑦2 Erfinder:

Niedrach, Leonard William, Schenectady, New York
12309, US

⑤4 Verfahren zur Verlängerung der Lebensdauer von Siedewasserreaktorkomponenten.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 691 31 366 T 2

VERFAHREN ZUR VERLÄNGERUNG DER LEBENSDAUER VON SIEDEWASSERREAKTOR-KOMPONENTEN

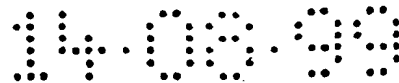
HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Die vorliegende Erfindung bezieht sich allgemein auf die Verbesserung der Betriebscharakteristika von Kernreaktoren. Mehr im Besonderen bezieht sie sich auf die Verlängerung der Lebensdauer von Komponenten eines Reaktors durch Erleichtern der Verringerung der Spannungsrisskorrosion solcher Komponenten eines Siedewasserreaktors oder anderer Reaktoren oder Reaktor-Komponenten, die Wasser hoher Temperatur enthalten.

Es ist bekannt, dass Komponenten von Siedewasserreaktoren einer Spannungsrisskorrosion unterliegen. Die Spannungsrisskorrosion ist eine Erscheinung, die prinzipiell in Vorrichtungen auftritt, die Wasser hoher Temperatur und entsprechend Wasser hohen Druckes ausgesetzt sind. Die Spannungsrisskorrosion tritt ebenso bei tieferen Temperaturen auf. Die Spannung ergibt sich aus Unterschieden in der thermischen Ausdehnung, dem für den Sicherheitsbehälter erforderlichen hohen Druck und anderen Quellen, einschließlich Restspannung vom Schweißen, Kaltverformen und anderen asymmetrischen Behandlungen. Zusätzlich zur Spannung beeinflussen andere Bedingungen, einschließlich Sensibilisierung des Metalles und die Wasserchemie, die Empfindlichkeit gegen Spannungsrisskorrosion (SCC). Diese Art der Korrosion wurde weitläufig untersucht und es wurde eine Anzahl von Aufsätzen diesbezüglich verfasst.

Zu diesen gehören:

- 1) F.P. Ford, "Stress Corrosion Cracking", in Corrosion Processes, herausgegeben durch R.N. Parkins, Applied Science Publishers, New York, 1982, Seite 271.
- 2) J.N. Kass und R.L. Cowan, "Hydrogen Water Chemistry Technology for BWRs", in Proc. 2nd Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA, 1985, Seite 211.
- 3) M.E. Indig, B.M. Gordon, R.B. Davis und J.E. Weber, "Evaluation of In-Reactor Intergranular Stress", in Proc. 2nd Int. Conf. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Monterey, CA, 1985, Seite 411.
- 4) L.G. Ljungberg, D. Cubicciotti und M. Trolle, "Materials Behavior in Alternate (Hydrogen) Water Chemistry in the Ringhals-1 Boiling Water Reactor", Corrosion, Band 42, (1986) Seite 263.
- 5) L.W. Niedrach und H.W. Stoddard, "Corrosion Potentials and Corrosion Behavior of AISI304 Stainless Steel in High Temperature Water Containing Both Dissolved Hydrogen and Oxygen", Corrosion, Band 42, Nr. 12 (1986), Seite 696.



Es ist gut dokumentiert, dass die Spannungsrisskorrosion in höheren Raten auftritt, wenn Sauerstoff im Reaktorwasser in höheren Konzentrationen vorhanden ist.

Wie in diesen und anderen Artikeln erläutert, wurden Anstrengungen unternommen, die Spannungsrisskorrosion in Rohren von Siedewasserreaktoren durch Verringern der Sauerstoffmengen im Kühlwasser durch Wasserstoff-Injektion zu verringern, um höhere Konzentrationen, als aufgrund der radiologischen Zersetzung normalerweise im Wasser vorhanden, zu erzielen. Es wurde festgestellt, dass variierende Mengen von Wasserstoff benötigt wurden, um die Sauerstoffniveaus genügend zu verringern, um ein kritisches Potential zu erzielen und zuverlässig aufrecht zu erhalten, das für den Schutz vor SCC in Wasser hoher Temperatur, hohem Druck erforderlich ist. Das Problem der Spannungsrisskorrosion von Komponenten aus korrosionsbeständigem Stahl, einschließlich Rohren von Siedewasserreaktoren, blieb ein bedeutsames Problem. Die vorliegende Erfindung zielt auf die Verringerung der erforderlichen Menge von H_2 sowie die Erleichterung des zuverlässigen Aufrechterhaltens des Korrosionspotentials unterhalb eines kritischen Wertes von -230 mV gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE), bei dem SCC merklich verringert oder sogar beseitigt ist, wie in den Druckschriften 3 und 4 angegeben.

Zwei zusätzliche Aufsätze befassen sich mit der Bildung von Edelmetall-Abscheidungen auf Reaktorrohren und anderen Sicherheitsbehälter-Strukturen, und diese sind die folgenden:

6) H. Ocken, C.C. Lin und D.H. Lister, "Thin Films to Impede the Incorporation of Radio Nucleides in Austenetic Stainless Steels", Thin Solid Films, Band 171 (1989), Seiten 323-334.

7) G.P. Chernova, T.A. Fedosceva, L.P. Kornienko und N.D. Tomashov, "Increasing Passivation Ability and Corrosion Resistance of Stainless Steel by Surface Alloying with Palladium", Prot. Met. (Englische Übersetzung), 17 (1981), Seite 406.

Der erste dieser Artikel befasst sich mit der Verwendung von Metallabscheidungen und anderen Behandlungen und Abscheidungen zur Verringerung des Aufbaus der Radioaktivität in Komponenten des Zirkulationssystems eines Kernreaktors, die sich in Kontakt mit dem Kühlmittel befinden.

Der zweite dieser Artikel befasst sich mit dem elektrochemischen Verhalten und der allgemeinen Korrosionsbeständigkeit von korrosionsbeständigem Stahl im Unterschied zur Spannungsrisskorrosion.

Die US-A-4,842,811 offenbart ein Verfahren zum Verhindern der Spannungsrisskorrosion in einer Umwälzleitung eines Siedewasser-Reaktorsystems durch Einführen von Wasserstoffgas in das Kühlwasser der Zirkulationsschleife und das Inkontaktbringen des mit Wasserstoff angereicherten Kühlwassers mit einem Katalysator, wie Platin oder Palladium, das auf einem festen Träger dispergiert ist, um die Reaktion des Wasserstoffgases mit dem im Kühlwasser gelösten Sauerstoff zu fördern. Dieser gelöste Sauerstoff ist als eine der Hauptursachen der Spannungsrisskorrosion offenbart. Durch Entfernen des Sauerstoffes aus dem Kühlwasser wird die Radiolyse im Reaktorkern unterdrückt.

Die EP-A-0 145 262 offenbart ein Verfahren zum Entfernen gelösten Sauerstoffes aus einem Vorrat wässrigen Mediums, gekennzeichnet durch Ablassen eines Stromes wässrigen Mediums aus dem genannten Vorrat, Injizieren von Wasserstoffgas in den abgelassenen Strom des wässrigen



gen Mediums, inniges Vermischen des Wasserstoffes mit dem wässrigen Medium, Unterdrucksetzen des innig vermischten Stromes zwischen 414 und 1.035 kPa (60-150 psi) und Inberührungbringen des unter Druck gesetzten, innig vermischten Stromes bei einer Temperatur von 15-40°C mit einer wirksamen Menge von Palladium oder Platin, die auf einem stabilen Trägermaterial dispergiert ist, für eine zum Reagieren des Wasserstoffes und des gelösten Sauerstoffes wirksame Zeitdauer, um einen desoxidierten Strom des wässrigen Mediums mit einem gelösten Sauerstoffgehalt unter etwa 10 Teilen pro Milliarde, bezogen auf das Gewicht, herzustellen.

Es ist demgemäß eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Verfahren zu verbessern, durch das Spannungsrisskorrosion eines Siedewasserreaktors durch Injektion von Wasserstoff in das zirkulierende Speisewasser reduziert wird.

Die vorliegende Erfindung schafft ein Verfahren zum Verringern der Spannungsrisskorrosion eines Sicherheitsbehältersystems hoher Temperatur, hohen Druckes eines Siedewasserreaktors durch Schaffung eines Korrosionspotentials an der inneren Oberfläche des Sicherheitsbehälters unterhalb eines kritischen Wertes von -230mV gegen die Standard-Wasserstoffelektrode, umfassend das Überziehen der inneren Oberfläche des Sicherheitsbehälters mit einer dünnen Abscheidung von mindestens 0,03 µm mindestens eines Metalles der Platingruppe von Metallen und Auflösen von genügend Wasserstoffgas im Wasser des Siedewasserreaktors, um das Korrosionspotential unter den kritischen Wert zu bringen.

Die vorliegende Erfindung kann erzielt werden durch Schaffung einer Siedewasserreaktor-Struktur, in der Wasserstoff und Sauerstoff im Wasser des Reaktors vorhanden sind. Ein dünner Film eines Edelmetalles ist auf der Oberfläche des Sicherheitsbehälter-Systems gebildet, das dem siedenden Wasser ausgesetzt ist. Dieses Edelmetall kann Palladium, Platin oder eines der anderen Platinmetalle geringer Reaktionsfähigkeit und hoher katalytischer Aktivität für eine Rekombinations-Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff sein. Die Abscheidung entweder einzeln oder als eine Legierung auf dem Sicherheitsbehälter-Metall kann durch stromloses Plattieren, Elektroplattieren, Zerstäuben, Verdrängungsreaktionen, Verdampfung, chemisches Bedampfen, Ionenimplantation oder durch andere ähnliche Verfahren erfolgen. Zusätzlicher Wasserstoff wird in das Wasser des Reaktors in einer Konzentration injiziert, die ausreicht, um das elektrochemische Potential des ausgesetzten korrosionsbeständigen Stahls auf weniger als -230mV mit Bezug auf die Standard-Wasserstoffelektrode zu bringen.

Ein anderes Schema zur Sicherstellung der Anwesenheit eines Platinmetalles an der Oberfläche eines Strukturelementes, das Spannungsrisskorrosion unterworfen ist, ist das durch Einbringen des Platinmetalles oder der Platinmetalle direkt in das Strukturmetall selbst. Dies kann erfolgen durch Legieren des Platinmetalles in das Strukturmetall zur Zeit der Bildung.

Der Begriff "Platinmetall", wie er hier benutzt wird, hat die übliche Bedeutung im Stande der Technik und insbesondere auf dem Katalysegebiet. Er schließt Osmium, Ruthenium, Iridium, Rhodium, Platin und Palladium ein. Die Platinmetalle können als Legierungen eines Platinmetalles mit einem anderen eingesetzt werden. Alternativ kann ein Platinmetall durch Legieren eines der Platinmetalle in ein anderes Metall, wie korrosionsbeständigen Stahl, bereitgestellt werden. Osmium, das flüchtige Verbindungen bildet, wird vorzugsweise nicht als eine Oberflächenschicht

eingesetzt, doch wird es vorzugsweise in eine Legierung eingebracht, entweder mit anderen Platinmetallen oder in eine Legierung mit dem durch das vorliegende Verfahren zu schützende Substrat.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

Figur 1 ist eine graphische Darstellung, bei der das Potential verschiedener Elektroden gegen die Sauerstoff-Konzentration in Wasser aufgetragen ist. Links sind Daten gezeigt, wenn sich auch 150 ppb Wasserstoff im Wasser befinden. Bei dem zum Erhalt der Daten in dem schmalen Band rechts benutzten Wasser war kein Wasserstoff vorhanden.

Figur 2 ist eine graphische Darstellung, bei der die Spannung gegen die Wasserstoff-Konzentration in Wasser aufgetragen ist, in dem auch 300 ppb Sauerstoff enthalten waren.

Figur 3 ist eine graphische Darstellung ähnlich der von Figur 1, bei der die Spannung gegen die Sauerstoff-Konzentration in Wasser aufgetragen ist, wobei sich auch 150 ppb Wasserstoff im Wasser befanden, jedoch mehrere Betriebsmonate nach Figur 1.

Figur 4 ist eine graphische Darstellung ähnlich Figur 2, doch wurden die Daten nach mehreren Betriebsmonaten der in Figur 2 getesteten und aufgetragenen Proben erhalten.

Figur 5 ist eine graphische Darstellung, bei der die Spannung mit Bezug auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) für eine Anzahl von CERT-Tests zusammengefasst ist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

Es wurde allgemein beobachtet, dass die Anwesenheit von Sauerstoff in heißem Wasser in Kontakt mit Elementen des Reaktor-Sicherheitsbehälters zu höheren Spannungskorrosionsraten dieser Elemente führt, verglichen mit heißem Wasser, in dem wenig oder kein Sauerstoff vorhanden ist.

Es wurde weiter beobachtet, dass die Spannungsrisskorrosion des Sicherheitsbehälters für Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes, wie es für Kernreaktoren benutzt wird, sich in der Rate in Abhängigkeit davon ändert, ob das elektrochemische Potential des ausgesetzten korrosionsbeständigen Stahls eines solchen Sicherheitsbehälters oberhalb oder unterhalb eines kritischen Potentials von -230mV, bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) liegt. Die Spannungsrisskorrosion schreitet mit einer beschleunigten Rate in Systemen fort, in denen sich das elektrochemische Potential oberhalb des kritischen Bereiches von Werten befindet, und mit einer beträchtlich geringeren Rate in Systemen, in denen sich das elektrochemische Potential unterhalb des kritischen Bereiches von Werten befindet. Sauerstoffhaltiges Wasser führt zu Potentialen oberhalb des kritischen Bereiches, während Wasser, in dem kein oder wenig Sauerstoff vorhanden ist, Potentiale unterhalb des kritischen Bereiches aufweist.

Ein Weg, mit dem Korrosionspotentiale von korrosionsbeständigen Stählen in Kontakt mit sauerstoffhaltigem Reaktorwasser unter den kritischen Bereich abgesenkt werden können, ist der durch Injektion von Wasserstoff in das Wasser allgemein in Mengen, die die im Wasser vorhandene Sauerstoffmenge stöchiometrisch übersteigen. Dies verringert die Konzentration des gelösten Sauerstoffes im Wasser und auch das Korrosionspotential des Metalles.

Diese Injektion von Wasserstoff in das Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes in Reaktor-Sicherheitsbehältern war wirksam bei der Verringerung von Spannungskorrosion. Es wurde jedoch festgestellt, dass variierende Mengen von Wasserstoff für verschiedene Reaktoren erforderlich waren, um die erwünschten geringen Potentiale zuverlässig und wirksam zu erzielen.

Es wurde die Modifikation der inneren Oberflächen des Sicherheitsbehälter-Systems aus korrosionsbeständigem Stahl in Siedewasserreaktoren in Kombination mit der Wasserstoffinjektion vorgeschlagen, um die katalytische Aktivität der Oberfläche für das Wasserstoff-Wasser-Redoxpaar zu verbessern, und dadurch die Zuverlässigkeit und Wirksamkeit zum Erzielen von Korrosionspotentialen unterhalb des kritischen Wertes.

Wie oben ausgeführt, war die Injektion von Wasserstoff in das Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes wirksam bei der Verringerung der Spannungsrisskorrosion für den Sicherheitsbehälter für solches Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes. Es wird jedoch angenommen, dass die Erhöhung der katalytischen Aktivität an der Oberfläche des Sicherheitsbehälters, der dem wasserstoffhaltigen Wasser ausgesetzt ist, die Wirksamkeit der sogenannten "Wasserstoff-Wasser-Chemie" verbessert. Es gibt somit einen Unterschied zwischen der konventionellen "Wasserstoff-Wasser-Chemie", die in der Vergangenheit erkannt wurde, und der katalysierten "Wasserstoff-Chemie", die hier vorgeschlagen ist. Unter konventioneller "Wasserstoff-Wasser-Chemie" wird verstanden, dass es eine andere Chemie in Wasser gibt, die Wasserstoff üblicherweise bis zum Ausmaß von 150 Teilen/Milliarde oder mehr enthält als dort, wo sich der Wasserstoff bei geringeren Werten befindet. Damit diese konventionelle "Wasserstoff-Wasser-Chemie" wirksam ist, muss der Wasserstoff immer in stöchiometrischem Überschuss zum vorhandenen Sauerstoff vorhanden sein, und in einem solchen Falle gibt es eine Verringerung oder Unterdrückung der Spannungsrisskorrosion als ein Ergebnis der Anwesenheit des gelösten Wasserstoffes. Es wurde jedoch davon ausgegangen, dass diese Spannungsrisskorrosion zu einem noch größeren Ausmaß verringert werden könnte durch Vergrößern der katalytischen Aktivität an der Metalloberfläche in Kontakt mit dem Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes. Im Besonderen wurde festgestellt, dass die Abscheidung einer geringen Menge eines katalytisch aktiven Materials, wie mindestens eines Metalles der Platingruppe von Metallen, auf der Oberfläche, die der Masse heißen Wassers hohen Druckes ausgesetzt ist, wirksam ist in Gegenwart von weniger als einer stöchiometrischen Menge von Wasserstoff bei der Verringerung des Korrosionspotentials oder des elektrochemischen Potentials an der Oberfläche und dadurch bei der Verringerung der Spannungsrisskorrosion, die von der Oberfläche ausgeht. Dies wird hier als katalysierte Wasserstoff-Wasser-Chemie bezeichnet.

Obwohl festgestellt wurde, dass die konventionelle Injektion höherer Konzentrationen von Wasserstoff in das Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes wirksam sein kann bei der Verringerung der Spannungsrisskorrosion, wurde auch festgestellt, dass die Wirksamkeit des Wasserstoffes in dieser Rolle durch die Irreversibilität des Wasserstoff-Wasser-Redoxpaares auf oxidierten Oberflächen korrosionsbeständigen Stahls begrenzt ist. Es wurde daher vorgeschlagen und experimentell durch die katalysierte Wasserstoff-Wasser-Chemie gezeigt, dass die Verbesserungen der Reversibilität des Wasserstoff-Wasser-Redoxpaares auf oxidierten Oberflächen korrosionsbeständigen Stahls erzielt werden können durch Verringern der Konzentration injizierten Wasserstoffes und



Erhöhen der katalytischen Aktivität an der Oberfläche, was das Erzielen eines erwünschten geringeren Korrosionspotentials selbst bei Anwesenheit höherer restlicher Sauerstoff-Konzentrationen erleichtert, als bei Abwesenheit des Katalysators toleriert werden kann.

Weiter wurde festgestellt, dass durch die katalysierte Wasserstoff-Wasser-Chemie dieses geringere Potential mit geringeren Konzentrationen von Wasserstoff erzielt werden kann, als sie bei der Wasserstoff-Wasser-Chemie des Standes der Technik ohne den Katalysator benötigt und benutzt wurden. Es wurde somit erkannt, dass die geringen Korrosionspotentiale, die Ziel der konventionellen Anstrengungen der Wasserstoff-Wasser-Chemie zur Verringerung der Spannungsrisskorrosion sind, zuverlässiger in Gegenwart relativ hoher Restsauerstoff-Konzentrationen durch Erhöhen der katalytischen Aktivität an der Metalloberfläche, gekoppelt mit der Anwesenheit geringerer Konzentrationen von Wasserstoff im Wasser, erzielt werden können. Es wurde somit festgestellt, dass es möglich ist, die geringeren Korrosionspotentiale wirksamer und mit weniger Wasserstoff als ohne den Katalysator zu erzielen.

Es wurde vorgeschlagen, die Verbesserung der katalytischen Aktivität an Metalloberflächen durch Umwälzen einer sehr verdünnten Lösung eines löslichen Salzes eines Metalles der Platingruppe von Metallen innerhalb des Reaktorgefäßes und der Reaktorrohre vor dem Beginn des Reaktorbetriebes zu verbessern. Auf diese Weise bildet sich eine fein verteilte Abscheidung des Platinmetalles auf den Oberflächen durch die Verdrängungsreaktion der Komponenten korrosionsbeständigen Stahls oder mit Hilfe eines geeigneten stromlosen Reduktionsmittels. Alternativ können Ersatzteile vor der Installation in einem Reaktor mit einer katalytischen Abscheidung versehen werden, z.B. Düsen und Umwälzrohre.

Einige der nützlichen Wirkungen der katalysierten Wasserstoff-Wasser-Chemie werden durch die folgenden Beispiele deutlich.

BEISPIEL 1:

Zwei Stücke aus korrosionsbeständigem Stahl 316 wurden zum Testen vorbereitet. Beide Stücke hatten eine Länge von 5,08 cm (2"), eine Breite von 9,53 mm (3/8") und eine Dicke von 3,18 mm (1/8"). Die Oberflächen der Stücke wurden durch Sandstrahlen mit feinem Aluminiumoxid-Pulver gereinigt und dann 1 Minute lang in 1:1 HCl unmittelbar vor der Plattierung geätzt. Das angewendete Plattieren war vorgesehen zum Abscheiden von Palladium durch stromloses Plattieren auf den gesandstrahlten Stücken. Das angewendete Verfahren zum stromlosen Plattieren war ein kommerzielles Verfahren der Callery Chemical Company, Callery, Pennsylvania und es ist bekannt als stromloses "First Choice" Palladium P-83.

Eine der beiden Proben wurde in einer Conax-Halterung montiert, während das andere Stück frei war. Die stromlose Plattierung wurde für beide Stücke gleichzeitig ausgeführt, und beide wurden gleichzeitig im gleichen Bad plattiert. Auf der Grundlage der Gewichtsänderung der freien Probe von 4,9 mg wurde für die nicht montierte Probe eine Filmdicke von 0,4 µm geschätzt. Diese Dicke der Abscheidung wurde für beide Proben gleich angenommen. Die Dicke fällt in den Bereich, der für das Verfahren zum stromlosen Plattieren von Palladium vorgesehen ist. Um die Dicke des Palladiumüberzuges auf der Probe genauer zu bestimmen, wurden jedoch Tests zur Bestimmung

der Dicke unter Benutzung eines Dicken-Messgerätes mittels Röntgenstrahlen von Seiko, das für diesen Zweck verfügbar war, ausgeführt. Es wurde eine Dicke von 0,79 μm bestimmt.

Die Probe an der Konax-Halterung wurde unmittelbar in eine Testschleife überführt, die für eine Reihe von Untersuchungen der Wasser-Chemie installiert worden war. Diese Schleife war eine geschlossene Schleife, versehen mit einer Pumpe, um Wasser durch einen Autoklaven umzuwälzen, wo das Wasser bei hoher Temperatur, hohem Druck gehalten und über die Testproben geleitet wurde. Das konax-montierte Stück wurde zusammen mit einer zweiten identischen, aber palladium-freien Probe und zusammen mit einer platinieren Platinelektrode in dem Autoklaven angeordnet, der in früheren Tests benutzt worden war. Das System wurde auf eine Temperatur zwischen 280 und 285°C gebracht und Wasser, enthaltend 150 ppb (Teile pro Milliarde) gelösten Wasserstoffes, wurde umgewälzt, um über die Teststücke mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 ml/min zu strömen. Nach eintägigem Betrieb in dieser Weise wurde auch Wasserstoff in das Speisewasser einge-leitet und das Niveau des Sauerstoffgases wurde schrittweise über eine Reihe von Tagen erhöht.

Elektrische Messungen unter Benutzung einer Zirkoniumoxid-Bezugselektrode, wie von L.W. Niedrach und N.H. Stoddard, Corrosion, Band 41, Nr. 1 (1985), Seite 45 beschrieben, wurden ausgeführt, und die Daten wurden graphisch aufgetragen, wie in Figur 1 gezeigt. Figur 1 ist eine graphische Darstellung, bei der das elektrische Potential gegen die Konzentration von Sauerstoff im Testwasser in ppb (Teile pro Milliarde) Sauerstoff aufgetragen ist. Die Potentiale der beiden Proben und der Platinelektrode, umgerechnet auf die SHE (Standard-Wasserstoffelektrode)-Skala, sind als Punkte 1-5 auf den drei separaten Kurven gezeigt, die die drei verschiedenen Proben auf Figur 1 repräsentieren. Wie durch die Erläuterung angegeben, entsprechen die leeren Kreise dem elektrischen Potential der Probe korrosionsbeständigen Stahls ohne Palladium, die ausgefüllten Kreise entsprechen der Platin-Bezugselektrode und die offenen Dreiecke den mit Palladium überzogenen Proben korrosionsbeständigen Stahls. Nach Punkt 5 traten Probleme mit dem Testsystem auf, was ein Abschalten für etwa einen Monat erforderte.

Das System wurde dann neu angefahren und unter simulierten Bedingungen normaler Wasser-Chemie betrieben. Diese Bedingungen normaler Wasser-Chemie entsprachen 200-300 Teilen/Milliarde (ppb) gelöstem Sauerstoff ohne hinzugegebenen Wasserstoff. Das System wurde zwei Tage unter den Bedingungen der normalen Wasser-Chemie betrieben, bevor 150 ppb gelöster Wasserstoff in das Speisewasser eingeführt wurden. Die vor der Einführung des Wasserstoffes gemessenen Datenpunkte für das System sind die Punkte 6 der Figur 1 für die drei Proben.

Das Sauerstoffniveau wurde dann stufenweise über eine Reihe von mehreren Tagen auf 0 ppb verringert. Die stufenweise Verringerung des Sauerstoffes ist durch die Punkte 7-13 der Figur 1 für die drei Proben repräsentiert. Eine Zwischenstufe wurde während dieser Periode zurück zur normalen Wasser-Chemie ausgeführt und die Datenpunkte für diese Stufe sind die Punkte 9 für jede der drei Proben.

Unter Beibehaltung der 150 ppb gelösten Wasserstoffes wurde das Niveau gelösten Sauerstoffes wieder auf 256 ppb erhöht, und die Daten für diese Änderungen sind die Datenpunkte 14-16 der Figur für jede der drei Proben. Nach diesen Änderungen wurde das System wieder zu den normalen Wasser-Bedingungen für eine Dauer von 8 Tagen zurückgeführt, um festzustellen, ob die

normalen Wasser-Bedingungen eine nachteilige Auswirkung auf die mit Palladium behandelte Probe haben. An diesem Punkt wurden die Bedingungen wieder zur Wasserstoff-Wasser-Chemie zurückgeführt, d.h., zu 150 ppb Wasserstoff im Wasser und 325 ppb Sauerstoff. Unter diesen Bedingungen folgte das elektrische Potential des mit Palladium behandelten Stückes im wesentlichen dem der Platinelektrode, während sich das Potential zu einem geringen Wert bewegte, der durch den dreieckigen Punkt 18 für das mit Palladium behandelte Stück in Figur 1 repräsentiert ist, während die nicht behandelte Probe korrosionsbeständigen Stahls (offener Kreis 18) kein geringes Potential zeigte.

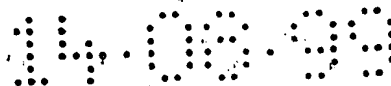
Aus den aus diesen Tests erhaltenen Resultaten wurde somit deutlich, dass die mit Palladium behandelte Probe geringe Potentiale unter den Bedingungen der katalysierten Wasserstoff-Wasser-Chemie erreichte und ein elektrisches Potential aufwies, das im Wesentlichen äquivalent dem Potential der Platinelektrode war. Beide lagen unter dem Bereich des kritischen Potentials von -230mV zur Verhinderung der Spannungsrisskorrosion. Während dieser gleichen Periode polarisierte die palladium-freie Probe zu sehr viel positiveren Potentialen selbst bei geringen Sauerstoffniveaus in Gegenwart von Wasserstoff. Die Größe dieser Polarisation war größer, wenn ein Betriebspunkt von Bedingungen der normalen Wasser-Chemie erreicht wurde, als wenn geringe Sauerstoffniveaus in Gegenwart von Wasserstoff vorherrschten.

Die in diesem Beispiel erhaltenen und in Figur 1 aufgetragenen Daten zeigen klar die Wirksamkeit der Palladium-Behandlung. Die Palladium-Behandlung wird als repräsentativ für die Behandlung mit irgendeinem Metall der Platinfamilie angesehen. Aus den mit diesem Test erhaltenen Daten wurde geschlossen, dass selbst abgeschiedene Dicken von weniger als $0,79 \mu\text{m}$ (7.900 \AA) wirksam sein sollten beim Schutz des Sicherheitsbehälters aus korrosionsbeständigem Stahl, der Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes ausgesetzt ist, vor den Einflüssen, die das Niveau der Spannungsrisskorrosion erhöhen. Es wird geschätzt, dass so wenig wie $0,005 \mu\text{m}$ (50 \AA) eines Platinmetalles wirksam sein sollten, die Spannungsrisskorrosion deutlich zu verringern, wenn in Kombination mit injiziertem Wasserstoff in stöchiometrischem Überschuss zur gelösten Sauerstoffkonzentration benutzt.

Bei allen bisher bekannten Tests des Sicherheitsbehälters aus korrosionsbeständigem Stahl mit Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes gab es niemals eine Antwort in Form von Faktoren, die die Spannungsrisskorrosion verringern, äquivalent der Antwort in diesem Beispiel. Wie aus dem Beispiel ersichtlich, folgt das elektrische Potential der palladium-überzogenen Probe dem elektrischen Potential der platinieren Platinelektrode selbst bei mehr als 300 Teilen/Milliarde gelösten Sauerstoffes im Speisewasser. Es ist darauf hinzuweisen, dass 300 Teile/Milliarde von Sauerstoff äquivalent sind 38 Teilen/Milliarde von Wasserstoff und sich daher der Wasserstoff noch immer im stöchiometrischen Überschuss befand.

BEISPIEL 2:

In Figur 2 ist die Wirkung der Palladium-Behandlung in anderer Weise dargestellt. Die zu diesen Daten führenden Tests schlossen die Erhöhung der Mengen an Wasserstoff ein, die zum Wasser hinzugefügt wurden, das eine festgelegte Sauerstoffmenge enthielt, und waren damit das Umgekehrte zu denen von Beispiel 1. Im Gegensatz zu der nicht mit Palladium versehenen Probe,



bei der nur kleine Potentialübergänge auftreten, tritt mit Palladium auf der Oberfläche eine große Verschiebung vom höheren Potentialbereich zu einem geringen Potentialbereich abrupt bei etwa 24 ppb Wasserstoff auf. Die Konzentration des Wasserstoffes, die stöchiometrisch äquivalent 300 ppb Sauerstoff für die Bildung von Wasser ist, beträgt 37,5 ppb oder das 1,56-fache der gemessenen Menge. Da davon ausgegangen wird, dass die Rekombinations-Reaktion nur an der Metalloberfläche stattfindet, wird angenommen, dass der geringere beobachtete Wert für Wasserstoff die Tatsache reflektiert, dass der Diffusions-Koeffizient des Wasserstoffes in Wasser beträchtlich höher ist als der von Sauerstoff. Als ein Ergebnis kommen der Wasserstoff und der Sauerstoff in diesem Beispiel in stöchiometrischen Verhältnissen an der Elektroden-Oberfläche für die Bildung von Wasser an, obwohl das Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff in der Wassermasse unterstöchiometrisch ist.

Es ist wahrscheinlich, dass die scharfe Potentialänderung der katalysierten Oberfläche in der Tat dem Punkt entspricht, bei dem sich der Fluss von Wasserstoff und Sauerstoff zur Elektroden-Oberfläche im stöchiometrischen Ausgleich befindet. Aus diesen Daten ist ersichtlich, dass mit der katalysierten Oberfläche das Potential zu dem erwünschten Niveau mit sehr viel weniger Wasserstoff reduziert werden kann, als bei Abwesenheit des Katalysators erforderlich ist. Es sollte mit Bezug auf die Kontrolle der Stickstoff-Strahlung im Turbinengebäude nützlich sein, da es beträchtliche Anzeichen gibt, dass weniger Wasserstoff im Wasser zur geringeren Produktion flüchtiger Stickstoffverbindungen führt.

BEISPIEL 3:

Zwei zusätzliche Sätze von Daten, analog denen der Figuren 1 und 2, sind in den Figuren 3 und 4 gezeigt. Diese wurden nach insgesamt 13 Betriebsmonaten der Probe 316SS-CONT-Pd erhalten und zeigen, dass das durch die Behandlung mit Palladium erzeugte Verhalten für längere Zeiten beibehalten wird.

Es scheinen nur Grenzverluste an Palladium aufgetreten zu sein, wie durch die letzte Spalte der Dickenmessdaten in Tabelle I gezeigt.

TABELLE 1
Messungen der Palladiumdicke (μm)

Probe	Seite	Anfängliche Werte	Nach 7 Betriebs-monaten	Nach weiteren 6 Monaten
316ss-47-3	1	$0,00 \pm 0,05^*$	$0,00 \pm 0,05^*$	---
	2	$0,00 \pm 0,05$	$0,00 \pm 0,05$	---
316ss-CONT-Pd	1	$(0,78 \pm 0,03)^+$	$0,86 \pm 0,04$	$0,79 \pm 0,03^*$
	2	$(0,79 \pm 0,01)$	$0,84 \pm 0,04$	$0,78 \pm 0,03$

* - eine Standardabweichung

+ - Die anfängliche Dickenmessung wurde indirekt von einem Duplikat von 316ss-CONT-Pd erhalten, die parallel behandelt wurde.

BEISPIEL 4:

Eine Anzahl von Tests mit konstanter Ausdehnungsrate (CERT) wurde unter Benutzung einer Instron-Testvorrichtung Modell 1131 in einem separaten System und mit einem kleinen Autoklaven mit einer externen Silber/Silberchlorid-Bezugselektrode ausgeführt, wie in der Literatur beschrieben: P.L. Andresen, "Environment-Sensitive Fracture: Evaluation and Comparison of Test Methods", ASTM STP 821, S.W. Dean et al., Herausgeber, Am. Soc. for Testing Materials, Philadelphia (1984), Seite 271. Um das CERT-Testen auszuführen, wurden zylindrische Zugproben von 0,2" Durchmesser x 1" Länge aus geschweißtem korrosionsbeständigem Stahl AISI 304 mit 102 mm Durchmesser Zeitplan 80 (Charge 04836) maschinell hergestellt. Diese Rohrproben stammten aus einer Gruppe früher in einer ausgedehnten Arbeit benutzter Proben, über die in der Literatur von Andresen berichtet wurde. Siehe in dieser Hinsicht P.L. Andresen, in EPRI Report NP-2424-LD (Juni 1982), Seite 3-3.

Die gut sensibilisierten Proben wurden weiter 24 Stunden bei 500°C in einer Argon-Atmosphäre wärmebehandelt. Die Sensibilisierung wurde durch einen Oxalsäure-Ätztest bestätigt. Unmittelbar vor dem Einsatz - entweder direkt in einem CERT oder für die Vor-Palladiumbehandlung - wurden die Proben mit feuchtem Schleifpapier 600 poliert. Die Palladium-Behandlung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben ausgeführt, jedoch mit Variationen beim Plattieren, der Zeit und der Temperatur.

Während der Tests wurde das Wasser mit einer Mischung von Stickstoff, Wasserstoff und/oder Sauerstoff äquilibriert. Eine Schwefelsäure-Konzentration von $0,3 \times 10^{-6}$ Mol wurde durch Injektion einer konzentrierteren Lösung in den Hauptstrom mit einer konstanten Rate aufrecht erhalten. Diese Zufuhr von Schwefelsäure führte zu einer Leitfähigkeit von etwa 0,3 μ Siemens/cm im Speisewasser zum Autoklaven.

Das Potential der isolierten Probe und des Autoklaven wurden gegen die Bezugselektrode während der Tests überwacht. Bevor die Testproben gedehnt wurden, setzte man sie normalen Wasser-Bedingungen bei einem Sauerstoffniveau von 100-200 ppb für etwa 24 Stunden und dann den Testbedingungen aus. Die Testbedingungen sorgten für das gleiche Sauerstoffniveau im Wasser bei ebenfalls im Wasser befindlichen Wasserstoff. Die benutzte Dehnrate in allen Tests betrug 1×10^{-6} /s.

Nachdem die Proben unter Zug gebrochen waren, wurden die Bruchoberfläche und die benachbarten Oberflächen mit dem Raster-Elektronenmikroskop untersucht.

Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle II zusammengefasst. Obwohl die SS 304 AISI-Proben für die CERT eingesetzt wurden, befanden sich ihre Potentiale in Übereinstimmung mit den AISI 316-Proben, die für elektrochemische Messungen unter ähnlichen Wasser-Chemie-Bedingungen benutzt wurden. Die Beziehung zum kritischen Potential zum Schutz vor SCC ist deutlicher in Figur 5 gezeigt. Hier ist zu bemerken, dass das Potential des AISI 316 SS-Autoklaven in allen Fällen oberhalb des kritischen Potentials blieb, weil er nicht palladium-behandelt war.

In allen CERT wurde die Sauerstoff-Konzentration im Wasser bei einem sehr viel höheren Niveau gehalten, als es üblicherweise als unter SWR-Betriebsbedingungen, die HWC benutzen, als akzeptabel angesehen wird. Es ist auch darauf hinzuweisen, dass die ersten beiden Tests, die den



nicht mit Palladium behandelten Vergleich einschlossen, bei hohen Verhältnissen von Wasserstoff zu Sauerstoff ausgeführt wurden. Für den Rest wurde das molare Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff an der Probenoberfläche dicht am stöchiometrischen Wert (2:1) für die Bildung von Wasser auf der Grundlage eines Verhältnisses von 1,83 für die Diffusions-Koeffizienten von Wasserstoff und Sauerstoff gehalten. Betrug das molare Verhältnis an der Probenoberfläche $>2,0$, dann lag das Potential der palladium-behandelten Proben gut unterhalb des kritischen Wertes, selbst bei einem nur $0,03\text{ }\mu\text{m}$ dicken Palladiumüberzug. Mit einem Verhältnis von $<2,0$ lag das Potential der Probe mit einem $0,77\text{ }\mu\text{m}$ dicken Überzug oberhalb des kritischen Wertes.

Die Untersuchung der gebrochenen Proben mit einem Raster-Elektronenmikroskop zeigte, dass nur der nicht mit Palladium behandelte Vergleich und die palladium-behandelte Probe vom Test 4, der mit einem unterstöchiometrischen Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff ausgeführt worden war, eine ausgedehnte intergranulare Spannungsrisskorrosion zeigte. Eine Anzahl intergranularer Risse war auch in beiden Fällen deutlich an der freien Oberfläche nahe dem Bruch. Bei allen anderen Tests traten duktile Brüche auf, begleitet von einem gewissen transgranularen Reißen auf dem Bruch und an freien Oberflächen, wie in anderen Tests bei geringen Potentialen ausgedehnt beobachtet worden war.

Es ist daher klar, dass die Palladium-Überzüge erfolgreich waren, Korrosionspotentiale unterhalb von denen der Vergleichsproben zu erzielen und unterhalb des kritischen Wertes für die Verhinderung von SCC, selbst bei relativ hohen Sauerstoff-Konzentrationen und geringen Wasserstoff-Konzentrationen im Wasser. Weiter wurde dieses Verhalten mit einem Palladiumüberzug so dünn wie $0,03\text{ }\mu\text{m}$ erzielt und beibehalten. In Übereinstimmung mit den Potentialen zeigten die Vergleichsprobe und die palladium-behandelte Probe, die bewusst bei einem hohen Potential (mit einem $\text{H}_2\text{:O}_2$ -Verhältnis der Probenoberfläche von <2) gehalten wurden, intergranulare Spannungsrisskorrosion, während der Rest der palladium-behandelten Proben dies nicht tat. Dies zeigt klar, dass die Kombination des Palladium-Überzuges, gekoppelt mit der Anwesenheit injizierten Wasserstoffes, verantwortlich ist für das verbesserte Verhalten.

TABELLE II

ERGEBNISSE DER TESTS KONSTANTER AUSDEHNUNGSRATE

T = 287°C 0,3 x 10⁻⁶ M H₂SO₄

Leitfähigkeit: 0,3 µSiemens/cm

Dehnungsrate: 1 x 10⁻⁶/s

CERT Nr.	Palladium- dicke (µm)	ppb H ₂	ppb O ₂	Molares Verhältnis von H ₂ :O ₂		Potential gegen SHE		Zeit bis zum Versagen (h)	Maximale Spannung (ksi)	Dehnung bis zum Versagen (%)	IGSC (%)
				Im Wasser (errechnet*)	An der Oberfläche (errechnet #)	Probe (mV)	Autoklav (mV)				
1	0 (Vergleich)	161	95	27,1	49,6	-102±12	31±11	70	59	25	26
2	0,77	161	104	24,8	45,3	-535±45	-110±20	124	67	45	0
3	0,77	16	196	1,3	2,4	-515±25	-100±30	125	69	45	0
4	0,77	9	196	,7	1,3	50±30	-102±32	76	59	27	33
5	0,07	19	251	1,2	2,2	-490±30	-150±20	118	68	42	0
6	0,03	20	263	1,2	2,2	-400±30	-110±10	126	70	45	0

* - Molares Verhältnis im Wasser = 16 x ppb H₂/ppb O₂# - Molares Verhältnis an der Oberfläche = 1,83 x molares Verhältnis in Wasser; wobei 1,83 das Verhältnis der Diffusion-Koeffizienten für H₂ und O₂

in Wasser ist, aus P.T.H.M. Verhallen et al., Chem. Eng. Science, Band 171 (1989), Seite 323

14.08.99

Die in den obigen Beispielen erhaltenen und aufgeführten Ergebnisse zeigen deutlich den Wert der Kombination der Wasserstoff-Injektion und eines Palladiummetalles bei der Erzielung geringer Potentiale für ausgedehnte Zeitdauern.

14.08.99

91 104 637.3

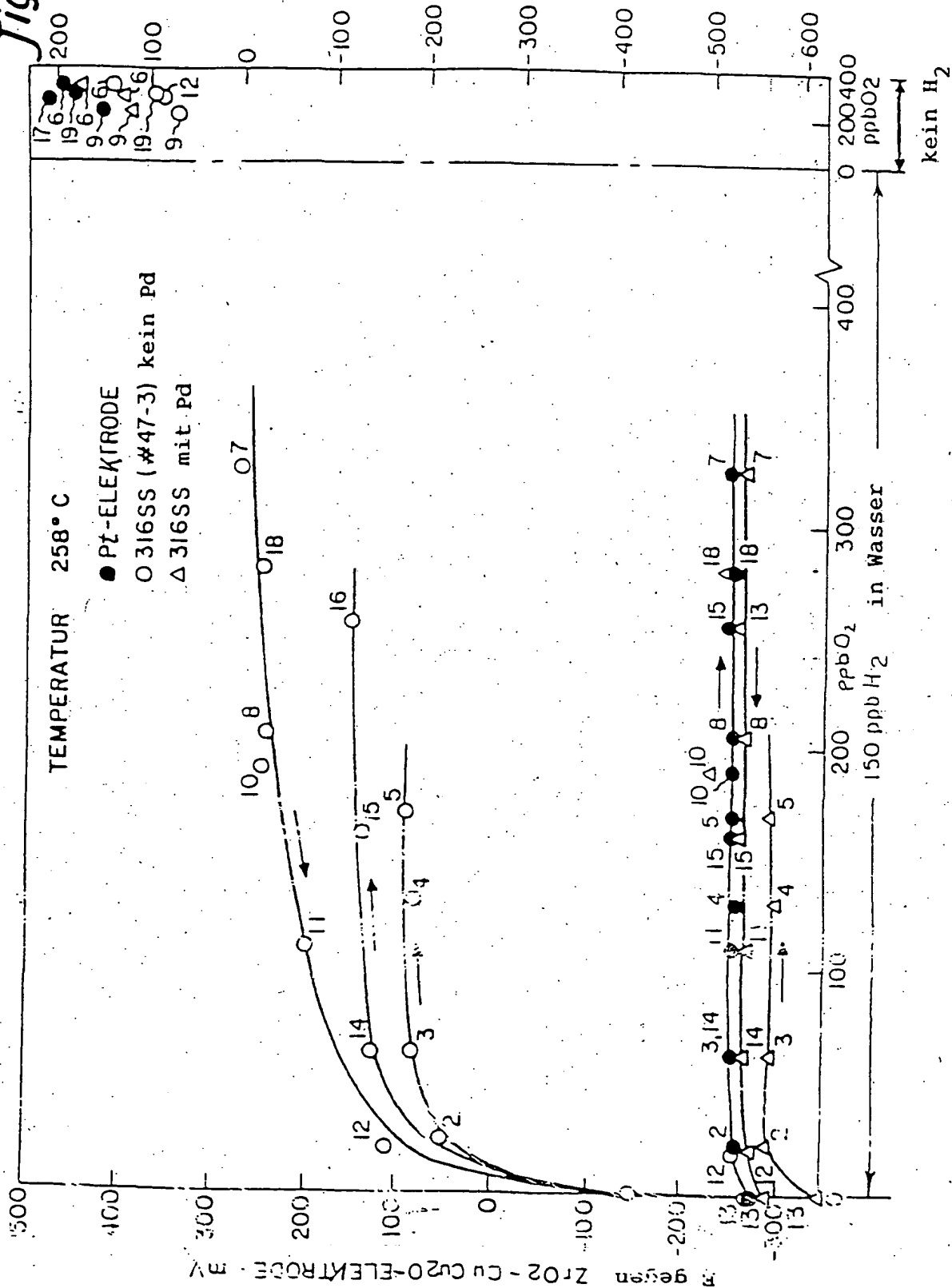
GENERAL ELECTRIC COMPANY

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verringern der Spannungsrißkorrosion eines Sicherheitsbehältersystems hoher Temperatur, hohen Druckes eines Siedewasserreaktors durch Schaffung eines Korrosionspotentials an der inneren Oberfläche des Sicherheitsbehälters unterhalb eines kritischen Wertes von -230mV gegen die Standard-Wasserstoffelektrode, umfassend das Überziehen der inneren Oberfläche des Sicherheitsbehälters mit einer dünnen Abscheidung von mindestens $0,03\text{ }\mu\text{m}$ mindestens eines Metalles der Platingruppe von Metallen und Auflösen von genügend Wasserstoffgas im Wasser des Siedewasserreaktors, um das Korrosionspotential unter den kritischen Wert zu bringen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Platingruppen-Metall in das Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes durch anodische Oxidation eingeführt und nachfolgend durch Autoabscheidung auf der inneren Oberfläche des Sicherheitsbehälters abgeschieden wird.
3. Verwendung eines Überzuges aus einem Metall der Platingruppe von Metallen auf den Oberflächen eines Sicherheitsbehälters aus korrosionsbeständigem Stahl eines Siedewasser-Kernreaktors, der Wasser hoher Temperatur, hohen Druckes ausgesetzt ist, um die Spannungsrißkorrosion des Sicherheitsbehälters in Kombination mit dem Einsatz von genügend Wasserstoffgas im Wasser des Siedewasserreaktors zu verringern, um ein Korrosionspotential unter einem kritischen Wert von -230mV gegen die Standard-Wasserstoffelektrode zu erzielen.

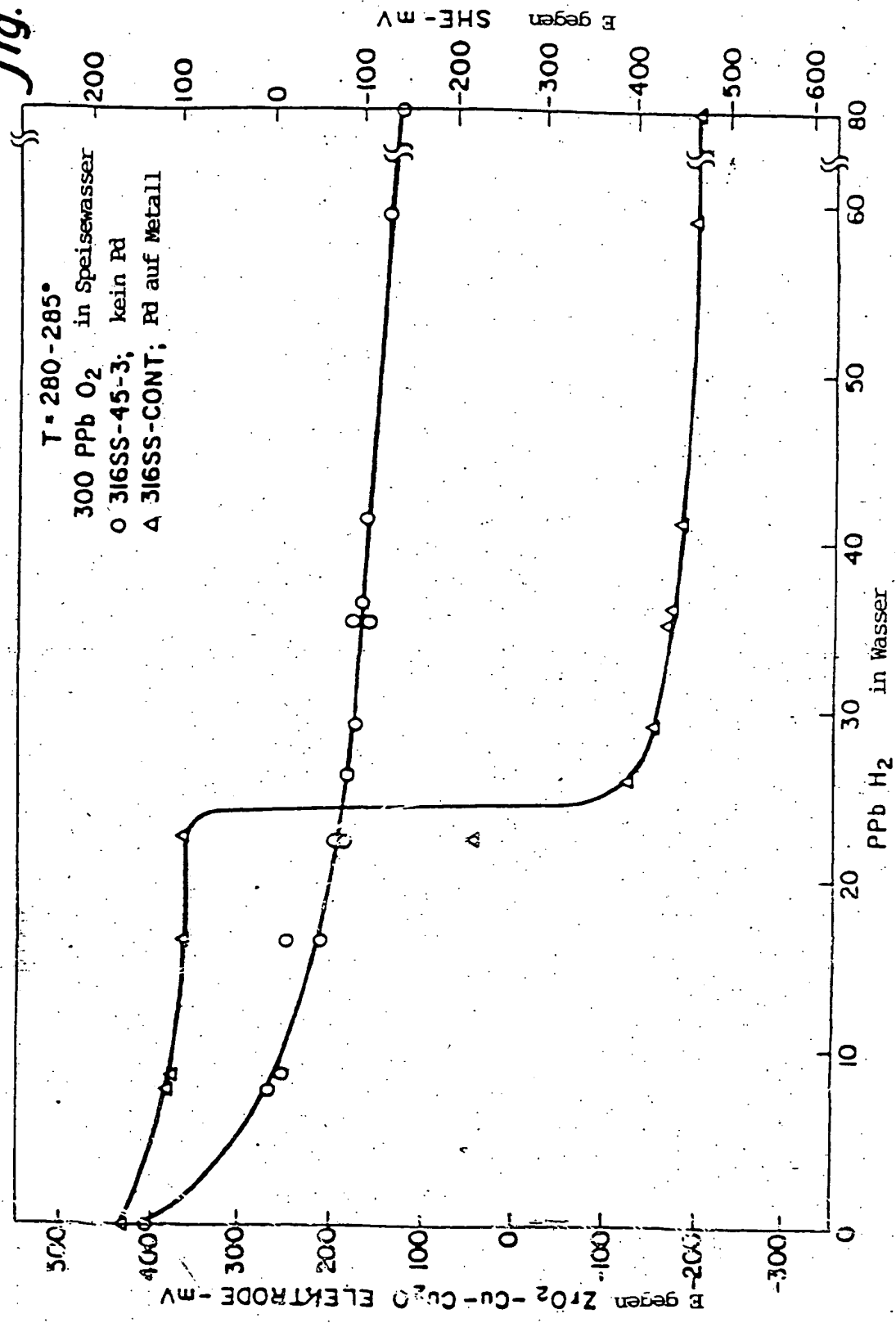
24.06.99

E gegen SHE - mV



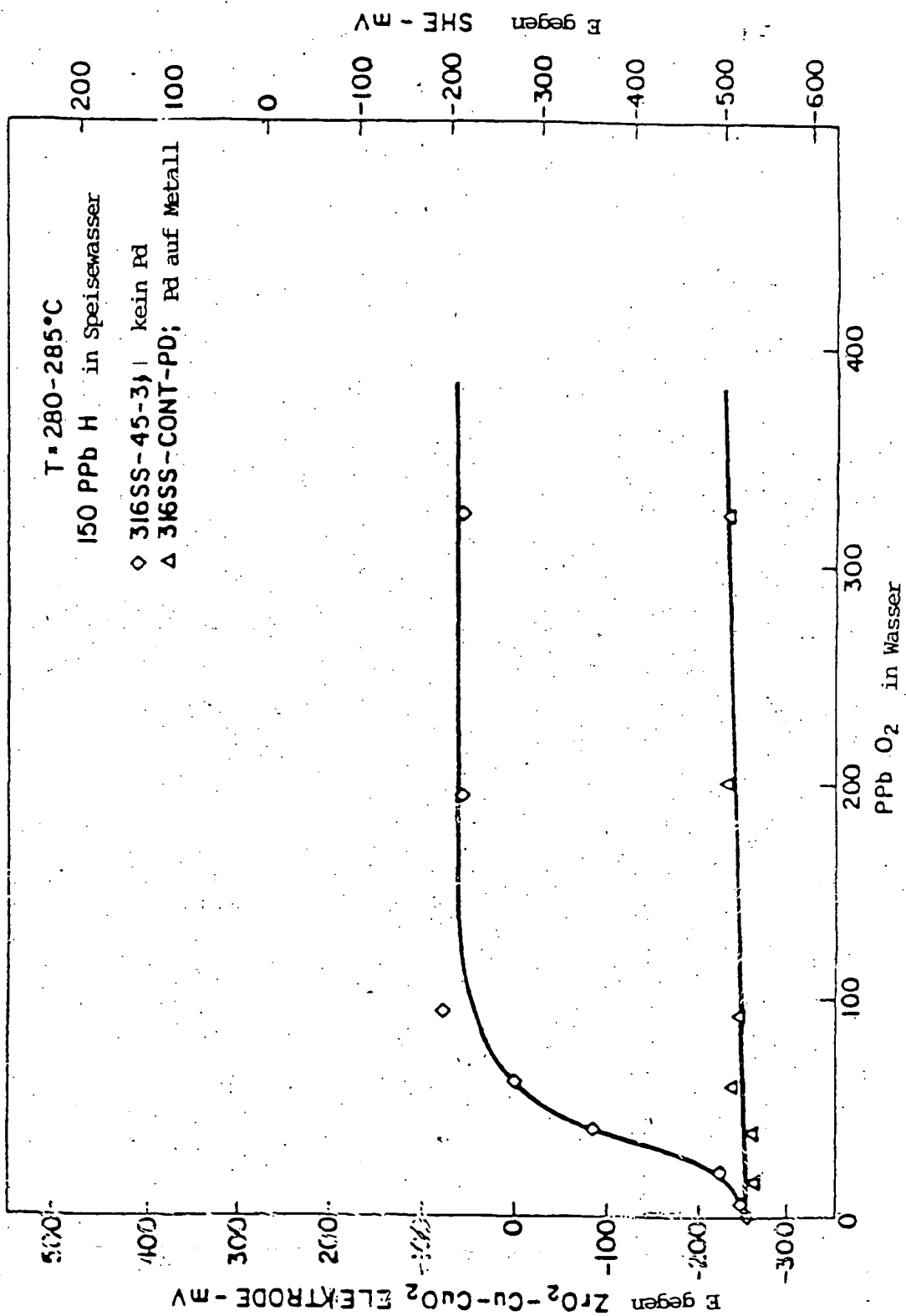
14.08.99

fig. 2



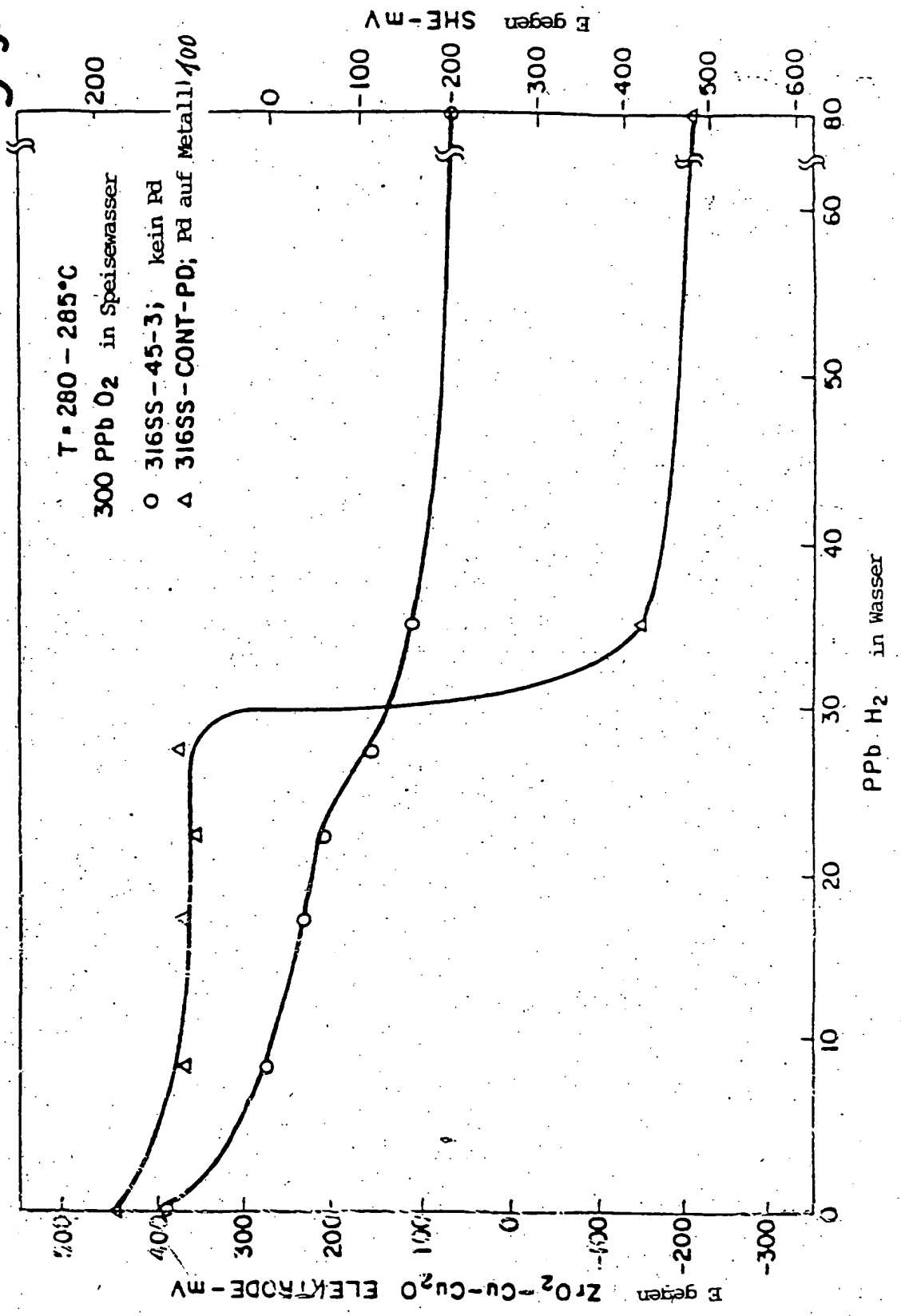
14.08.99

fig. 3



14.08.99

fig. 4



14.08.99

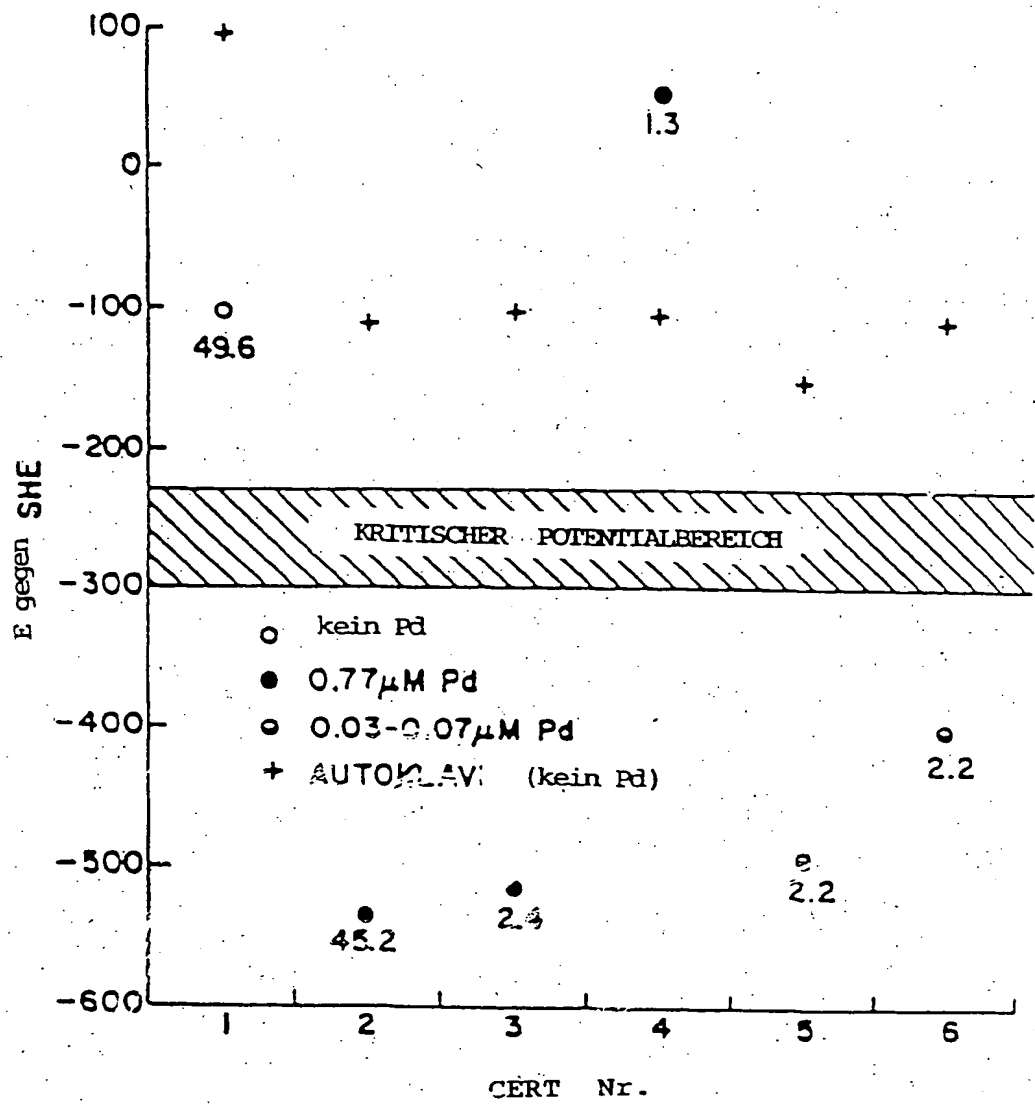


fig. 5